

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006-2008  
 課題番号：18350117  
 研究課題名（和文） 多様な外部刺激に対する液晶ゲルの応答挙動の研究  
 研究課題名（英文） Stimulus-Response Behaviors of Liquid Crystal Gels  
 研究代表者  
 浦山 健治(URAYAMA KENJI)  
 京都大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：20263147

研究成果の概要：液晶ゲルが電場に高速応答して複屈折変化とともにマクロ変形する（電気光学力学効果）ことを見だし、液晶配向とひずみの関係を明らかにした。液晶ゲルを伸長すると、わずかな力で伸長方向に液晶が再配向することを示した。また、液晶再配向時に異方的な変形が起こることを見出した。膜の表裏面間で液晶配向が 90 度回転した液晶ゲルを創製し、温度変化が誘起するらせん配向変化によってマクロ変形が生じることを発見した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2007 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：液晶，エラストマー，ゲル，高分子液晶，アクチュエータ

## 1. 研究開始当初の背景

液晶ゲルは、柔軟な高分子網目骨格中に剛直なメソゲン基をもつ液晶とゲルのハイブリッド材料である。液晶ゲルのユニークな特徴は、液晶の分子配向とゲルのマクロな形状が強く結合していることである。このため、液晶ゲルは液晶配向に影響を与える温度や電場などに対してマクロ変形を示すことが期待される。また、液晶ゲルを荷重等で変形すると、それに伴った液晶の再配向が起こることが予想される。また、これらの刺激応答挙動は、液晶ゲルの初期状態の液晶配向にも依存する。本研究は、様々

な初期配向パターン（ホモジニアス、ホメオトロピック、ツイストネマチック、ポリドメイン）をもつ液晶ゲルを合成し、電場、温度、荷重などに対する応答挙動を明らかにすることを目的とした。本研究の成果は、液晶ゲルをソフトアクチュエータとして応用する際の基礎的な知見を与える。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の項目に大別できる。

## (1) 液晶ゲルの電場応答挙動

液晶ゲルが電場下の変形と液晶再配向の関係を定量化する。また、複屈折変化と変

形に関する時定数を測定し、液晶ゲルの電気光学力学効果のダイナミクスを解明する。

#### (2) 液晶ゲルの力学応答挙動

液晶の初期配向がランダムもしくは一様配向した液晶ゲルを伸長し、伸長方向への液晶の配向スイッチング挙動を調べる。特に、液晶再配向時の応力-ひずみ挙動および変形挙動に着目する。

#### (3) らせん配向をもつ液晶ゲルの温度応答挙動

膜の表裏面間でらせん配向をもつ液晶ゲルを作製し、温度変化に誘起されるらせん配向変化によって生じるマクロ変形挙動を調べる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 液晶ゲルの電場応答挙動

ホモジニアス配向をもつ液晶ゲルをラビング配向処理を施したセル中での光重合によって作製した。ゲルを低分子液晶溶媒で膨潤させ、透明電極セル中で電場応答挙動を調べた。電場下の複屈折、赤外二色性およびひずみを電圧を変数と調べ、ハイスピードカメラを用いて変形速度を測定した。

#### (2) 液晶ゲルの力学応答挙動

ホメオロピック配向をもつ液晶ゲルを垂直配向処理を施したセル中での光重合によって作製した。また、ポリドメイン配向をもつ液晶ゲルは、架橋時の液晶配向の効果調べるために、等方相およびポリドメインネマチック相で架橋することによって作製した。作製したゲルを伸長し、応力とともに赤外二色性測定により液晶の再配向挙動を調べた。

#### (3) らせん配向をもつ液晶ゲルの温度応答挙動

光学活性であるが反応不活性である低分子キラル剤を重合性化合物に適量混合することにより、膜の表裏面間で巨視的ならせん配向をもつ液晶ゲルを作製した。液晶ゲルの熱変形挙動を偏光顕微鏡観察によって調べた。また、らせん配向の変化を赤外分光法によって調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 液晶ゲルの電場応答挙動

ホモジニアス配向をもつ液晶ゲルの配向方向に垂直に電場を印加し、定常状態のひずみと複屈折の電圧依存性を明らかにした。架橋密度が低い試料ほど変形は大きくなり、初期配向方向に最大で 17%程度のひずみが観察された。一方、初期配向および電場方

向に垂直な方向のひずみは電圧にかかわらずほとんどゼロであり、2 次元的なマクロ変形が起きていることがわかった。また、十分に高電圧では複屈折は初期値の 5%程度までに低下し、液晶が電場方向へほぼ完全に再配向していることがわかった。複屈折の値から液晶の配向方向（ダイレクター）の回転角  $\theta$  を算出し、ひずみと  $\sin^2\theta$  の間に比例関係があることを見いだした。また、 $\theta$  を赤外二色測定からも測定し、複屈折測定とほぼ同じ結果が得られることを示した。ひずみと  $\sin^2\theta$  の間の比例関係は、ソフト弾性理論によって説明できることを示した。

電気光学効果および電気力学効果の応答時間の電圧依存性を調べ、電場に対する液晶ゲルの高速応答性を明らかにした。また、光学応答（ミリ秒オーダー）が力学応答よりも約 10 倍早いことを見いだした。電場除去時の回復速度は低分子液晶よりも圧倒的に早く、架橋時のダイレクターの記憶効果が液晶のフランク弾性よりもずっと大きいことがわかった。

#### (2) 液晶ゲルの力学応答挙動

ホメオロピック配向をもつ液晶ゲルを配向方向と垂直方向に伸長し、伸長過程の応力、幅方向のひずみおよび配向オーダーパラメータの変化を明らかにした。ダイレクターの回転が起こるひずみ領域では、回転軸に相当する方向の長さがほとんど変化しないことを見いだした。この変形モードは、(1)の電場下の変形モードと類似している。また、同ひずみ領域では応力はほとんど一定であり、この領域でダイレクターの伸長方向への回転が完了することがわかった。ダイレクターの回転が完了すると、応力はひずみとともに増加した。これらの結果の定性的な特徴はソフト弾性理論の予測とほぼ一致することがわかった。

等方相およびポリドメインネマチック相で架橋したポリドメイン液晶ゲルの伸長による再配向挙動を明らかにした。等方相架橋の試料は、非常に小さい応力で液晶が伸長方向に再配向する顕著なソフト弾性が観察された。一方、液晶相架橋試料は、架橋時の液晶配向を記憶していることを顕微鏡観察により明らかにした。液晶相架橋試料ではソフト弾性は観察されず、伸長方向への液晶再配向には 10 倍以上の大きな力学的仕事を要することがわかった。

#### (3) らせん配向をもつ液晶ゲルの温度応答挙動

架橋時に光学活性であるが反応不活性である低分子キラル剤を混合することにより、90 度ツイストネマチック配向を有する液晶ゲルを作製し、その熱変形挙動を明らかに

した。等方相からネマチック相に転移すると、表裏面の各配向に対して 45 度方向に一軸変形が生じることを見いだした。赤外分枝法により、この伸縮と配向オーダーパラメータがほぼ比例関係にあることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. Sawa, Y., Urayama, K., Takigawa, T., "Thermal Deformation of Imprinted Twist Nematic Elastomers", *J. Phys. Conf. Ser.* 印刷中, 査読有.

2. Urayama, K., Kohmon, E., Kojima, M., Takigawa, T., "Polydomain-Monodomain Transition of Randomly Disordered Nematic Elastomers with Different Crosslinking Histories", *Macromolecules*, 印刷中, 査読有. .

3. Fukunaga, A., Urayama, K., Koelsch, P., Takigawa, T., "Electrically Driven Director-Rotation in Swollen Nematic Elastomers as Revealed by Polarized Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Phys. Rev. E.*, 79, 051702 (2009) 査読有.

4. Fukunaga, A., Urayama, K., Takigawa, T., DeSimone, A., Teresi, L., "Dynamics of Electro-Opto-Mechanical Effects in Swollen Nematic Elastomers", *Macromolecules*, 41 (23), 9389 (2008) 査読有.

5. Urayama, K., Mashita, R., Fukunaga, A., Takigawa, T., "Dynamics of Stimulus Response of Swollen Nematic Elastomers",

*Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 175, 103 (2008) 査読有.

6. 浦山健治, "刺激応答性液晶エラストマーの新展開", *高分子*, 57(6), 453 (2008) 査読有.

7. Urayama, K., Mashita, R., Kobayashi, I., Takigawa, T., "Stretching-Induced Director Rotation in Thin Films of Liquid Crystal Elastomers with Homeotropic Alignment", *Macromolecules*, 40(21), 7665 (2007) 査読有.

8. Urayama, K., Mashita, R., Kobayashi, I., Takigawa, T., "Loading Effect on Swelling of Nematic Elastomers", *J. Chem. Phys.*, 127(14), 144908 (2007) 査読有.

9. Urayama, K., "Selected Issues in Liquid Crystal Elastomers and Gels", *Macromolecule*, 40(7), 2277 (2007) 査読有.  
浦山健治, "液晶エラストマーの刺激応答特性", *日本ゴム協会誌*, 80(2), 52 (2007) 査読無.

10. Urayama, K., Honda, S., Takigawa, T., "Deformation Coupled to Director Rotation in Swollen Nematic Elastomers under Electric Fields", *Macromolecules*, 39(5), 1943 (2006) 査読有.

11. Urayama, K., Honda, S., Takigawa, T., "Slow Dynamics of Shape Recovery of Disordered Nematic Elastomers", *Phys. Rev. E.*, 74(4), 041709 (2006) 査読有.

12. Urayama, K., Mashita, R., Arai, Y. O., Takigawa, T., "Swelling and Shrinking Dynamics of Nematic Elastomers Having Global Director Orientation", *Macromolecules*, **39**(24), 8511 (2006) 査読有.

[学会発表] (計 16 件)

1. Urayama, K., "Liquid Crystal Elastomers and Gels with Strong Coupling of Molecular Alignment and Macroscopic Deformation", IUMRS-International Conference in Asia 2008(IUMRS-ICA2008), Nagoya (Japan), 2008 年 12 月 9-13 日

2. URAYAMA, K., "Characterization of Nonlinear Elasticity of Elastomers and Gels by Multiaxial Deformations", International Congress on Rheology 2008(ICR2008), Monterey (USA), 2008 年 8 月 3-8 日

3. URAYAMA, K., "Stimuli-Responsive Nematic Elastomers and Gels", Polymer Networks Group Conference, Larnaca (Cyprus), 2008 年 6 月 22-26 日

4. URAYAMA, K., "Dynamics of Stimulus Response of Swollen Nematic Elastomers", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, Kyoto (Japan), 2008 年 6 月 2-5 日

5. URAYAMA, K., "Deformation Mode of Nematic Elastomers during Director Rotation under Electric and Mechanical Fields", The 4th International Liquid

Crystal Elastomer Conference (ILCEC 2007), Ljubljana (Slovenia), 2007 年 9 月 27-29 日

6. 浦山健治, "高分子網目系ソフトマテリアルの刺激応答挙動の研究", 高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007 年 9 月 21 日

7. 浦山健治, "液晶とゲルの結合が生む多様な刺激応答特性", 東海高分子研究会夏期合宿, 犬山会館 (犬山市), 2007 年 9 月 7, 8 日

8. Urayama, K., "Electro-Optical Effect Coupled with Macroscopic Deformation of Swollen Nematic Elastomers, Photonic Devices and Applications", The International Society for Optical Engineering (SPIE), San Diego (USA), 2007 年 8 月 26-30 日

9. Urayama, K., "Deformation Coupled to Director Rotation in Nematic Elastomers Under Electric and Mechanical Fields", 4th Annual Meeting of European Rheology Conference, Napoli (Italy), 2007 年 4 月 12-14 日

10. 浦山健治, "液晶ゲルの刺激応答挙動にみられる分子配向秩序とマクロ変形のカップリング", 科学研究費特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成: メソスコピック系の構造とダイナミクス」第 1 回公開シンポジウム, 東京大学弥生講堂 (東京), 2007 年 3 月 15, 16 日

11. 浦山健治, "高分子網目系の二軸伸長挙動-ひずみエネルギー関数の特異な挙動", 高

分子基礎物性研究会「高分子集合体のダイナミクス」, 大阪大学中之島センター (大阪), 2007年3月1日

12. 浦山健治, “液晶ゲルの刺激応答特性”, 第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム, 日本大学理工学部駿河台キャンパス (東京), 2006 年 12 月 10 日

13. 浦山健治, “サーモトロピック液晶ゲルの相転移と電場応答挙動”, 液晶学会ソフトマターフォーラム講演会, 日本女子大学 (東京), 2006 年 12 月 8 日

14. 浦山健治, “高分子ソフト材料の新展開”, 日本材料学会関西支部若手シンポジウム, KKR ホテルびわこ (大津), 2006 年 12 月 1 日

15. 浦山健治, “刺激応答性液晶エラストマー”, 日本ゴム協会関西支部 4 月例会講演会, 大阪市立大学文化交流センター (大阪), 2006 年 4 月 27 日

16. Urayama, K., “External-Field Responses of Nematic Gels”, Zhejiang University-Kyoto University Joint Workshop on Polymer Rheology, Zhejiang University, Hangzhou, China, 2006 年 4 月 17-19 日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

浦山 健治 (Urayama Kenji)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20263147